

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-230643

(43) 公開日 平成5年(1993)9月7日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	14/34	8414 - 4 K		
	14/54	8520 - 4 K		
G 0 6 K	19/02	8623 - 5 L		
// H 0 5 K	3/00	R 6921 - 4 E		
	3/16	7511 - 4 E		
審査請求	有	請求項の数 7		(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平4-265651

(22) 出願日 平成4年(1992)10月5日

(31) 優先権主張番号 799808

(32) 優先日 1991年11月29日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション

INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州アーモンク (番地なし)

(72) 発明者 キム・ジョセフ・ブラックウェル

アメリカ合衆国13827、ニューヨーク州オウエゴ、ウォーター・ストリート 4番地

(74) 代理人 井理士 頓宮 孝一 (外4名)

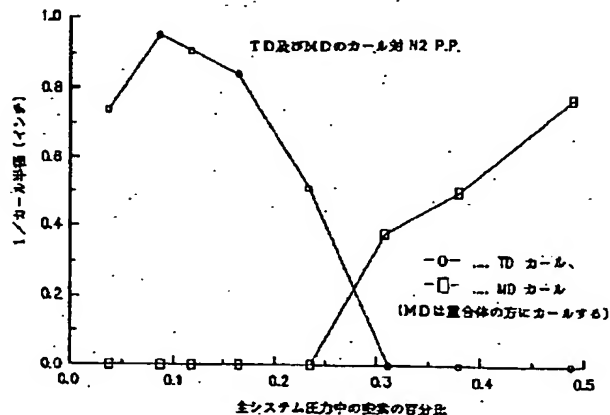
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 物理蒸着薄膜の応力制御方法

(57) 【要約】

【目的】 重合体基板のような柔軟な基板上に薄膜を形成する物理蒸着方法を提供することにある。

【構成】 良好な実施例では、本発明の方法は真空室内に金属スパッタリング目標及び柔軟な基板を提供するステップ及び該真空室内に不活性ガスを供給するステップを含む。不活性ガスはスパッタ蒸着された薄膜内の応力を修正するための有効な量の二番目のガスを含む。



【特許請求の範囲】

【請求項1】柔軟な基板上に薄膜をつくる方法であって、

- a. 真空室内に金属スパッタリング目標及び前記柔軟な基板を設けるステップと、
- b. 前記薄膜内の応力を修正するために有効な量の二番目のガスを含む不活性ガスを前記真空室に供給するステップと、
- c. 前記金属を前記基板にスパッタ付着させるために前記不活性ガスを活性化させるステップとを含む薄膜をつくる方法。

【請求項2】前記金属がCuである請求項1の薄膜をつくる方法。

【請求項3】a. 前記柔軟な基板に接着層をスパッタ付着させるステップと、
b. その後、前記柔軟な基板上の前記接着層の上部に薄い金属膜をスパッタ付着させるステップとを含む請求項1の薄膜をつくる方法。

【請求項4】柔軟な重合体基板上に多層の薄膜をつくる方法であって、

- a. 応力修正量の窒素を含む不活性ガスの気体内で、Crスパッタリング目標から前記柔軟な重合体基板に、およそ50オングストロームからおよそ200オングストロームまでの厚さのCrの薄膜をスパッタ被覆するステップと、
- b. その後、応力修正量の窒素を含む不活性ガスの気体内で、Cuスパッタリング目標から前記Crの薄膜の上部に、およそ3000オングストロームからおよそ10000オングストロームまでの厚さのCuの薄膜をスパッタ被覆するステップとを含む多層の薄膜をつくる方法。

【請求項5】前記不活性ガスが窒素である請求項4の多層の薄膜をつくる方法。

【請求項6】柔軟な重合体基板上に多層の薄膜をつくる方法であって、

- a. 応力修正量の窒素を含む不活性ガスの気体内で最初の金属の薄膜を前記柔軟な重合体基板にスパッタ被覆するステップと、
- b. その後、およそ0.1容量%から1.0容量%までの応力修正量の窒素を含む不活性ガスの気体内で、前記最初の金属のスパッタ被覆された薄膜の上部に二番目の金属の膜をスパッタ被覆するステップとを含む多層の薄膜をつくる方法。

【請求項7】柔軟な重合体基板上に多層の薄膜をつくる方法であって、

- a. およそ0.1容量%からおよそ1.0容量%までの応力修正量の窒素を含む不活性ガスの気体内で、前記柔軟な重合体基板にCrの薄膜を物理蒸着するステップと、
- b. その後、およそ0.1容量%から1.0容量%までの応力修正量の窒素を含む不活性ガスの気体内で、前記物理蒸着されたCrの薄膜の上部にCuの薄膜を物理蒸着する

ステップとを含む多層の薄膜をつくる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はスパッタ(sputter)付着及び蒸着のような薄い金属膜の柔軟な基板への物理蒸着に関する。詳しくは、本発明は、例えば、柔軟な基板及びチップ担体のような柔軟な電子回路の組立てに用いられる、重合体の基板上へのCu(銅)及びCu/Cr(クロム)の薄膜付着に関する。重合体、例えばポリイミドが薄いCu膜、又は薄いCr膜の下塗りとしてそれに続く薄いCu膜のスパッタリングにより金属被覆されるとき、複合材料がカール(curl)する傾向がある。このカールは付着した金属層に潜在する応力及び金属層間の応力の相互作用に関連する。

【0002】

【従来の技術】一般に、スパッタリングの場合には、スパッタリング・ガスは不活性ガスである。本発明によれば、多層内の潜在応力とそれによってカールする傾向は、金属層を薄く維持しつつスパッタリング・ガスを交換することにより減少される。スパッタリング・ガスはそれに窒素のような有効な量の応力修正ガスを添加することにより変えられる。

【0003】従って、 1.8×10^{-3} トル(torr)のAr(アルゴン)のスパッタリング・ガス内で0.002インチ(0.05mm)のポリイミド膜に150オングストロームのCrの下塗りをスパッタリングし、続いて6000オングストロームのCuの薄膜のスパッタリングにより作られたCu/Cr/ポリイミド複合材料におけるカールは、アルゴン・スパッタリング・ガスへの0.1~1.0容量%の窒素の添加、できれば0.2~0.5容量パーセントの窒素の添加により実質的に完全に除去される。

【0004】窒素のような応力修正ガスをスパッタリング・ガス、例えばArに添加することが二重の層の接着膜を作るとは予想されない。その理由は物理蒸着プロセスが合金Cr-Nと合金Cu-Nの厚い二重の層を作ると予想されるからである。この二重の層は機械的に不安定であり、熱応力により逆の作用を及ぼすであろう。柔軟なポリイミド基板のCr-N/Cu-Nの二重の層は、特に100℃を越える温度にさらされると、層間剥離を生じると予想される。これは集積回路のパッケージ内の二重の層で被覆されたポリイミドは一般に3時間以上にわたり165℃以上の温度にさらされるので問題である。しかしながら、本発明の方法によれば、薄いCr-Nの層は200オングストローム未満の厚さに維持されるので、層間剥離は生じない。

【0005】重合体、例えば、ポリイミドが薄いCu膜によるか、又は薄いCr下塗り接着膜とそれに続く薄いCu膜によるスパッタリングにより金属被覆されるとき、複合材料がカールする傾向がある。このカールは種々の応力に関連する。

【0006】カールは柔軟な重合体基板の片側だけが金属被覆される場合ならびに柔軟な重合体基板の両側が金属被覆される場合の複合材料で観察される。図1及び図2は従来技術のカール現象を示す。

【0007】図1はデュポン社の片側がCu/Crで金属被覆されたKapton[®] PMDA-ODAシートの横方向(TD)のカールを示す。図2はデュポン社の片側がCu/Crで金属被覆されたKapton[®] PMDA-ODAシートの機械方向(MD)の示す。

【0008】カールは操作及び処理上の深刻な問題を生じる。例えば、カールはパイア及びスルー・ホールの歩留まりの低下をもたらし、パンチングのような後スパッタリング組立プロセスを阻むほどひどい場合がよくある。

【0009】スパッタ付着技術では、トポグラフィの制御、即ちスパッタ付着された薄い金属膜の特性の処理に関する種々の方法が知られている。例えば、米国特許第3930975号は高速に接合される層をつくるために基板上に銅をスパッタする方法を開示している。スパッタリング・ガスは単原子のガス、即ち、0.5~16%の空気、窒素又は酸素を含む不活性ガスである。これは銅層の導電率を低下し、はんだとの合金を阻止する拡散層を形成することを表す。前記特許はおよそ2~4重量%の窒素で最良の拡散障壁結果が得られることを示す。拡散障壁内の高い重量%の窒素は、Cuをベースとする高い電気抵抗を有する膜を生じる。この電気抵抗は非常に高いので、このCu薄膜はその後の電気めっきに適合するシード添加層ではない。

【0010】米国特許第4849087は横方向の均一性が得られる状態で連続するウェブに金属薄膜をスパッタ付着する装置を開示している。スパッタリング・ガスはアルゴンと酸素の混合体である。

【0011】しかしながら、これらの特許は複合材料のカールを避けるために金属層内の応力を回避する方法を記述していない。それゆえ、応力が引き起こすカールを阻止する簡単な方法が必要である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第一の目的はスパッタされた薄膜複合材料内の応力が引き起こしたカールを制御する簡単な方法を提供することにある。

【0013】本発明の第二の目的はスパッタされた多層の薄膜、特にその後電気めっきされる複合材料にカールを生じる応力を減少し除去することにある。

【0014】本発明の第三の目的は物理蒸着された多層の薄膜複合材料内の薄い接着又は結合層とより厚いCuシード層の間で接着損失を生じる熱応力を減少し除去することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】これらの目的は本明細書に記載された本発明の方法により達成される。本発明は

物理蒸着ガス、例えば、重い不活性ガス及び薄膜内の応力を修正する有効な量の二番目のガスから成るスパッタリング・ガスを供給する手段により多層薄膜複合材料がカールする傾向を減少・除去する。応力を修正する二番目のガスは窒素、酸素及びヘリウムから成るグループから選択される。本発明の良好な実施例では、応力を修正するガスは窒素である。窒素が応力を修正する二番目のガスであるとき、それは実際のスパッタリング中におよそ0.1乃至およそ1.0容量%の窒素濃度で存在する。これはかなりの量の窒化物がつけられるレベルよりも低い。

【0016】従って、本発明の方法はポリイミドのような柔軟な重合体基板上に多層の薄膜をつくる際に特に役立つ。この方法は、例えば、Crの接着層のような最初の薄膜を、柔軟な重合体基板上に、およそ50オングストロームからおよそ200オングストロームの厚さにスパッタ被覆するステップを含む。このステップは応力修正量の窒素、酸素又はヘリウムを含む不活性ガスの気体内で実行される。次のステップは接着層の上部により厚い金属薄膜をスパッタ被覆するステップである。この被覆はCu被覆であることが望ましく、およそ3000オングストロームからおよそ10000オングストロームまでの厚さにスパッタされる。このステップも応力修正量の窒素を含む不活性ガスの気体内で実行される。それによって得られた積層物はカールを生じない。

【0017】従って、本発明の方法によれば、薄膜複合材料内の応力がもたらすカールを制御し、スパッタされた多層の薄膜内の応力がもたらすカールを減少・除去する簡単な手段を持つことができる。

【0018】

30 【実施例】本発明の方法は、スパッタリング媒体としてドーブ(dope)された不活性ガスを利用し、多層薄膜複合材料のカールする傾向を減少・除去する。これは、薄膜内の応力を修正するために、Ne、Ar、Kr及びXeを含むグループから選択された重い不活性ガス、及び窒素、酸素及びヘリウムを含むグループから選択された有効な量の二番目のガスから作られたスパッタリング・ガスを供給する手段により達成される。

【0019】応力を修正する二番目のガスは窒素、酸素及びヘリウムを含むグループから選択される。本発明の良好な実施例では、応力修正ガスは窒素である。窒素が応力を修正する二番目のガスであるとき、それは金属被覆中およそ0.1~およそ1.0の容量%の窒素の濃度で存在し、バッチ・プロセスではより高い濃度の窒素が最初に存在するかも知れない。これはかなりの反作用的なスパッタリングが起きたりかなりの量の窒素がつけられるレベルよりも低い。

【0020】本発明の方法は柔軟なチップ担体又は柔軟な回路として用いるためにポリイミドのような柔軟な重合体基板上に多層薄膜をつくる際に特に役立つ。この方法は、例えば、Crの接着層のような最初の薄膜を柔軟

な重合体基板上に、およそ50オングストロームから500オングストロームの厚さまで、できれば50オングストロームからおよそ200オングストロームの厚さまでスパッタ被覆するステップを含む。接着層は応力修正量の応力修正ドーピング・ガス、例えば窒素を含む不活性ガスの気体内でスパッタ被覆される。

【0021】次のステップはより厚い金属薄膜を接着層の上部にスパッタ被覆するステップである。この被覆は、Cu又はAlであるかも知れないが、できればCu被覆であることが望ましく、およそ3000オングストロームからおよそ10000オングストロームの厚さまでスパッタされる。このステップも応力修正量の応力修正ガスを含む不活性ガスの気体内で実行される。応力修正ガスは窒素、酸素及びヘリウムを含むグループから選択され、できれば窒素であることが望ましい。それによって得られた積層物はカールを生じない。

【0022】本発明の方法によれば、カールを生じない1以上つの層の薄い金属膜の積層物が柔軟な基板上に付着される。薄い金属層はスパッタリングにより、即ち真空室内に金属スパッタリング目標及び柔軟な基板を設けることによりつくられる。

【0023】真空室にはAr、Ne、Krのような重い単原子の不活性ガス、又はそれらの混合体が満たされる。不活性ガスはスパッタ付着薄膜内の応力を修正するために有効な量の応力修正ガスを含む。励起された種によりスパッタリング目標に強い衝撃を与えるように不活性ガスが活性化されるので、基板内に凝縮されている金属原子が放出される。

【0024】本発明の1つの実施例では、柔軟な重合体基板に単一の層が付着される。この層はAl又はCuの層かも知れない。良好な実施例では、この層はCuである。この層がCuの単一の層であるとき、Cuの単一の層は、柔軟な基板上に、およそ3000オングストロームからおよそ10000オングストロームの厚さにスパッタ付着される。

【0025】もう1つの実施例では、最初に接着層が柔軟な基板にスパッタ付着される。その後、二番目の薄膜が柔軟な基板上の接着層の上部にスパッタ付着される。

【0026】本発明の多層の実施例では、Cr、Ni及びTiを含むグループから選択された金属の接着層は柔軟な基板の上部に付着される。できれば接着層はCrの接着層であることが望ましい。接着層がCrの層であるとき、Crの層は柔軟な基板上におよそ50オングストロームからおよそ250オングストロームまでの厚さに付着される。

【0027】その後、二番目の層、例えばCuの薄膜が接着層の上部に付着される。この二番目の薄膜はおよそ3000オングストロームからおよそ10000オングストロームまでの厚さである。Cu層はその後の電気めっきのためのシード層である。

【0028】本発明の良好な方法に従って柔軟な重合体基板上に多層の薄膜をつくる方法が提供される。この方法はCrスパッタリング目標から柔軟な重合体基板上におよそ50オングストロームからおよそ150乃至200オングストロームまでの厚さのCrの薄膜をスパッタ被覆するステップを含む。これは応力修正量の窒素を含む不活性ガスの気体中で実行される。その後、Cu薄膜はCr薄膜の上部にスパッタ付着される。Cu薄膜はおよそ3000オングストロームからおよそ10000オングストロームまでの厚さ、できればおよそ3000オングストロームからおよそ7200オングストロームまでの厚さであることが望ましい。Cu薄膜も応力修正量の窒素を含む不活性ガスの気体内で付着される。

【0029】図3はポリイミド膜にスパッタ付着された単一のCu薄膜の機械方向及び横方向のカールのプロットを示す。Cuはスパッタリング圧力 1.8×10^{-3} トル及び窒素部分圧力 0.64×10^{-6} トル $\sim 8.72 \times 10^{-6}$ トルで0.002インチ(0.05mm)の厚さのポリイミド膜にスパッタ被覆された。薄膜は6250オングストロームの厚さに付着された。

【0030】図4はポリイミド膜にスパッタ付着されたCu及びCrの単一の薄膜の機械方向及び横方向のカールの異なるプロットを示す。Cuはスパッタリング圧力 1.8×10^{-3} トル及び窒素部分圧力 0.64×10^{-6} トル $\sim 8.72 \times 10^{-6}$ トルで0.002インチ(0.05mm)の厚さのポリイミド膜にスパッタ被覆された。Cuは6000オングストロームの厚さに付着され、Crは250オングストロームの厚さに付着された。

【0031】図5は、0.002インチ(0.05mm)の厚さのポリイミド基板上的Cr-N/Cu-Nの多層内で、Cr-N接着層被覆の厚さを変えた場合の接着値の剥離試験のサンプルのを示す。二重の層の全てはアルゴン-窒素の気体内でスパッタ付着により形成された。回路状態をシミュレートするために3時間のあいだ165℃で加熱したのち、剥離強度対Cr-Nの厚さのプロットが左にシフトされたこと、及びおよそ200オングストロームを超えるCr-Nの厚さに対して接着値が下がったことが観測された。

【0032】

【発明の効果】本発明の方法によれば、物理蒸着薄膜複合材料、例えばスパッタされた薄膜複合材料及び蒸着薄膜複合材料内の応力がもたらすカールを制御する簡単な方法を持つことができる。窒素、酸素又はヘリウム、特に窒素の付着ガスへの添加は、スパッタされた多層薄膜内の応力がもたらすカールを減少・除去し、更に熱応力による接着損失も減少・除去する。

【図面の簡単な説明】

【図1】横方向のカールを有する従来の技術の薄膜多層複合材料を示す図である。

【図2】機械方向のカールを有する従来の技術の薄膜多層複合材料を示す図である。

【図3】 ポリイミド上の銅に対する窒素の部分圧力の関数として横方向のカール(TD)及び機械方向のカール(MD)の逆数のプロットを示す図である。

【図4】 ポリイミド上の銅／クロムの多層膜に対する窒素の部分圧力の関数として横方向のカール(TD)及び機械方向のカール(MD)の逆数のプロットを示す図である。

【図5】 候補の電気めっきシードを被覆する二重の層を評価するために用いられるサンプルの剥離試験強度対ク

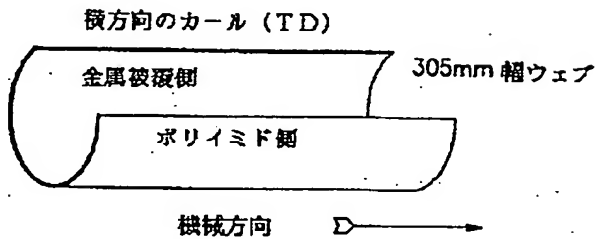
ロム接着層の厚さのプロットを示す図である。組立状態をシミュレートするために、増大する C_r 接着層の厚さの二重の層のサンプルが3時間にわたり165℃に加熱され、そして剥離試験が行なわれた。

【符号の説明】

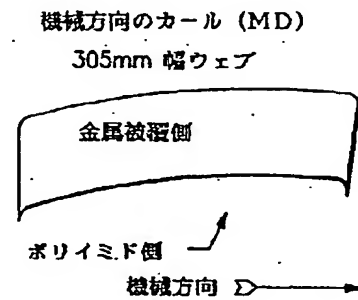
TD 横方向のカール

MD 機械方向のカール

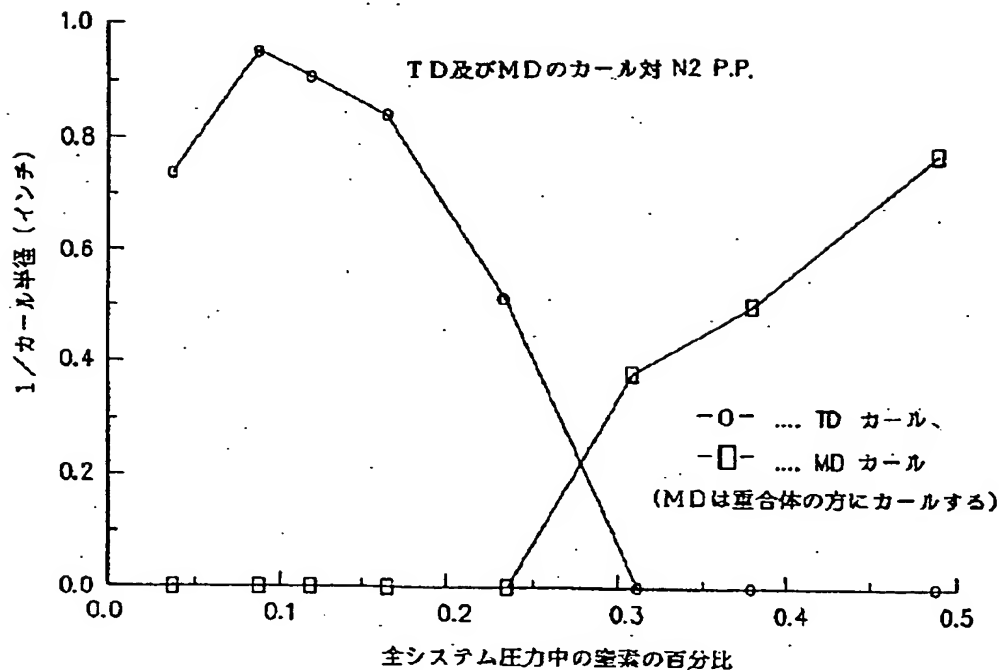
【図1】



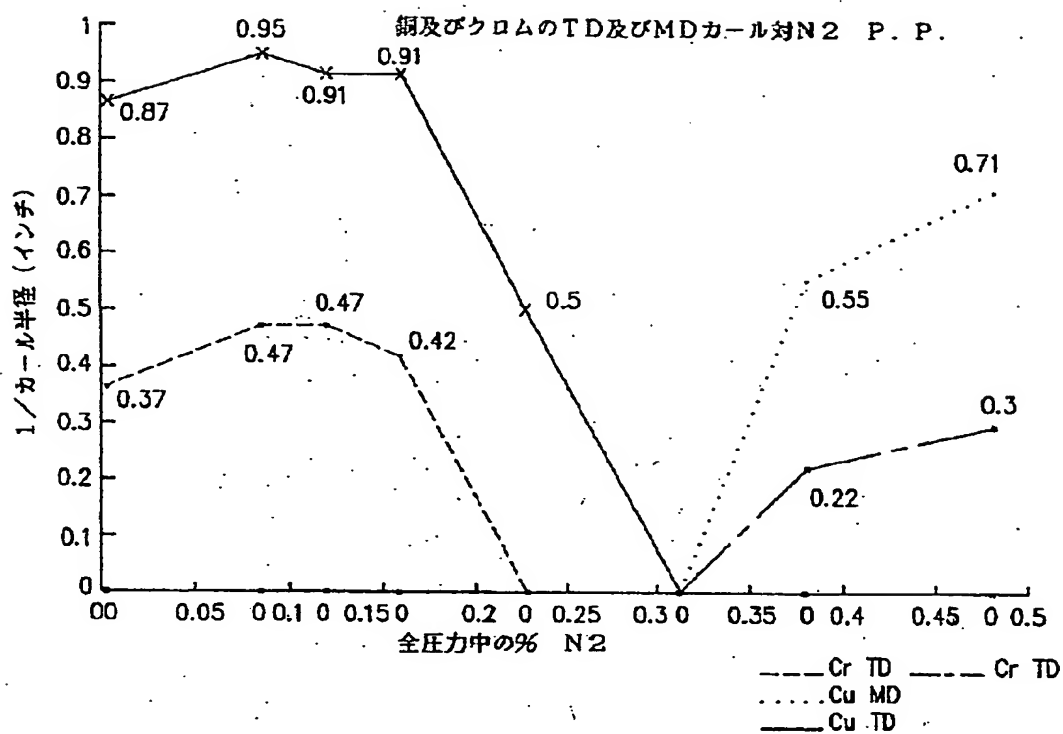
【図2】



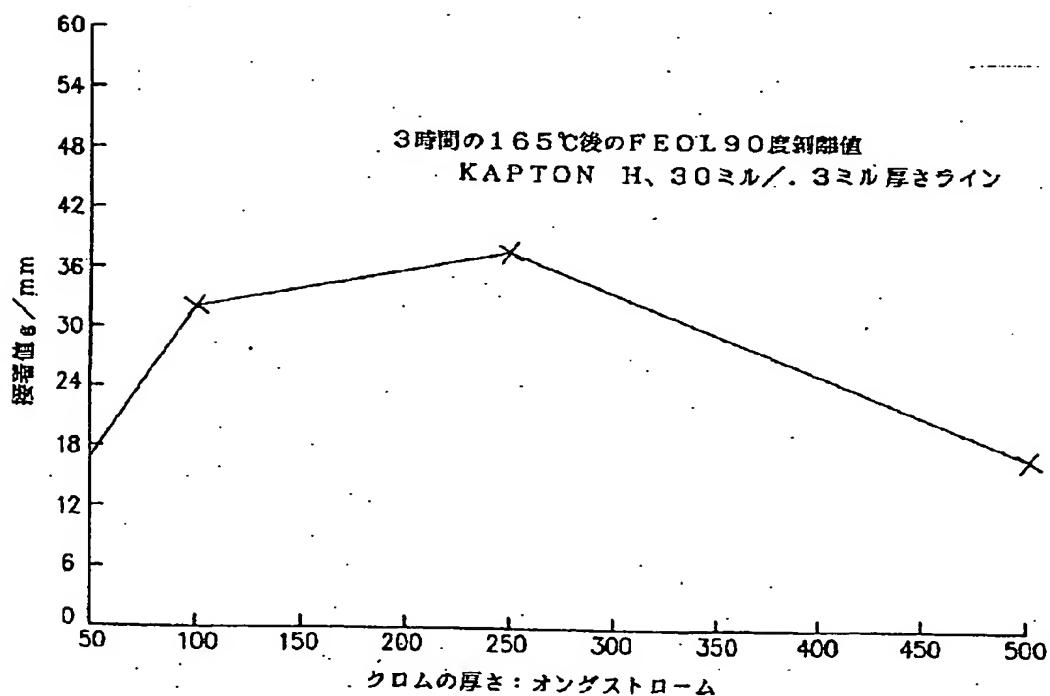
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

- (72)発明者 ペイ・チェウ・テン
アメリカ合衆国13670、ニューヨーク州エ
ンディコット、シュイラー・ストリート
1056番地
- (72)発明者 ステフェン・ユージーン・デリマン
アメリカ合衆国13760、ニューヨーク州エ
ンディコット、レオン・ドライブ 454番
地

- (72)発明者 アラン・ロバート・ノール
アメリカ合衆国13760、ニューヨーク州エ
ンディコット、スミスフィールド・ドライ
ブ 106番地
- (72)発明者 ルイス・ジューゼス・マティエンソ
アメリカ合衆国13760、ニューヨーク州エ
ンディコット、キャファティ・ヒル・ロー
ド 1211番地